Zur Kenntnis der Sulfaminsäuren

und

Sulfnitrosaminsäuren der aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

August Ruppert
aus Geisenheim (Rheingau.)

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 1896.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1896.

Seinen teuren Eltern

in

Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde von mir in der Zeit vom Wintersemester 1895/96 bis zum Wintersemester 1896/97 im chemischen Universitäts-Laboratorium in Erlangen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Professor Dr. Otto Fischer

und

Herrn Professor Dr. Carl Paal,

welcher mir in liebenswürdigster Weise die Anregung zu meiner Arbeit gegeben hat, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Geschichtliches über die Amidosulfonsäure und die bekannten Sulfaminsäuren.

Im Jahre 1845 hat schon Fremy[1]) die Einwirkung von schwefligsaurem auf salpetrigsaures Kali beschrieben und die Kalisalze der Schwefelstickstoffsäuren dargestellt, ohne jedoch mehr als die empirische Zusammensetzung dieser Körper ermitteln zu können. Durch die Arbeiten von Claus und Koch[2]), durch die von Claus[3]) allein und diejenigen von E. Berglund[4]) wurde nun zwar die Konstitution dieser Säuren ermittelt, aber erst durch die eingehenden Studien Raschig's wurde sie endgültig festgestellt. Es gelang ihm die Ansicht Mendelejeff's zu bestätigen, zu welcher dieser auf spekulativem Wege gekommen war, dass für den dreiwertigen Stickstoff folgende Stufenleiter von Schwefelstickstoffsäuren existiert:

Ammoniak NH_3.

1) Amidosulfonsaures Kali $NH_2(SO_3K)$.
2) Imidosulfonsaures Kali $NH(SO_3K)_2$.
3) Nitrilosulfonsaures Kali $N(SO_3K)_3$.

---

[1]) Lieb. Ann. 56, p. 315.
[2]) Lieb. Ann. 152, p. 336.
[3]) Lieb. Ann. 152, p. 351 u. 158, p. 52, 194.
[4]) Ber. IX. 252, 1896.
[5]) Ann. d. Ch. 241, 161.

Was nun das letztere, das nitrilosulfonsaure Kali, anbetrifft, so erhält man es am besten, wenn man auf 25 g salpetrigsaures Kali 141 g schwefligsaures Kali einwirken lässt. Löst man es in heissem Wasser auf und giebt Chlorbaryumlösung hinzu, so scheidet sich $^2/_3$ des Schwefelgehaltes als $BaSO_4$ ab. Es geht dabei in Amidosulfonsäure über, nach folgender Gleichung:

$$N(SO_3K)_3 + 2H_2O = NH_2 \cdot SO_3H + K_2SO_4 + KHSO_4.$$

Die Amidosulfonsäure ist in saurer Lösung beständig und wird durch Chlorbaryum nicht gefällt.

Das imidosulfonsaure Kalium entsteht, wenn man das nitrilosulfonsaure Salz mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure benetzt und einen Tag lang stehen lässt. Fügt man zu seiner schwach sauren, heissen Lösung Chlorbaryumlösung hinzu, so fällt ebenfalls Schwefel, und zwar die Hälfte als $BaSO_4$ nieder, indem sich wiederum Amidosulfonsäure bildet:

$$NH \cdot (SO_3K)_2 + H_2O = NH_2SO_3H + K_2SO_4.$$

Das amidosulfonsaure Kalium seinerseits kann man leicht aus dem nitrilo- oder imidosulfonsauren Kali erhalten. Man braucht diese Salze nur einige Zeit mit Wasser zu kochen, die entstandene Schwefelsäure durch kohlensauren Kalk zu entfernen, den schwefelsauren Kalk abzufiltrieren und einzudampfen. Neben Kaliumsulfat, welches zuerst auskrystallisiert, erhält man dann aus der Mutterlauge gut ausgebildete, rhombische Krystalle von amidosulfonsaurem Kali.

Die freie Amidosulfonsäure selbst krystallisiert in schön ausgebildeten, rhombischen Krystallen. Sie ist in Wasser leicht löslich und relativ beständig. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung wird sie fast gar nicht zersetzt und beim Zusatz von Säuren nur langsam angegriffen. Alkalien spalten sie leichter. Beim Arbeiten mit Amidosulfonsäure hat man darauf Rücksicht zu nehmen, dass sie in der Wärme unter Wasseraufnahme

in Ammoniumbisulfat übergeht. Es geschieht dies schon, wenn man sie an feuchter Luft andauernd auf 130 bis 140° erhitzt. Während Berglund[1]) die Säure eingehend studiert hat, ist es Raschig[2]) gelungen eine neue, elegante Darstellungsweise von ihr zu liefern. Raschig lässt schweflige Säure auf Hydroxylamin einwirken, wobei folgender Prozess vor sich geht:

$$HCl.OH.NH_2 + H.SO_2.OH = HCl + H_2NSO_3H + H_2O$$

den F. Kraft und E. Bourgois[3]) des Näheren, wie folgt, beschreiben:

„Indem wir eine konzentrierte Lösung von Hydroxylaminchlorat mit Schwefeldioxyd in der Kälte sättigten und mit demselben Gase, durch etwa zweitägiges Durchleiten eines langsamen Stromes, andauernd gesättigt hielten, bekamen wir aus je 100 gr Hydroxylaminsalz . . jedesmal reichlich 60 gr Amidosulfonsäure . . . Dieselbe lässt sich durch Umkrystallisieren aus schwach erwärmten Wasser völlig frei von Chlor und Schwefelsäure erhalten."

Kraft und Bourgois[4]) untersuchten nun das Verhalten der Amidosulfonsäure gegen Alkohole und fanden, dass sie mit diesen unter Bildung von alkylschwefelsaurem Ammoniak reagiert. Während Condensationen mit Aldehyden und Ketonen nicht zu erreichen waren, erhielten sie durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Amidosulfonsäure die Benzenylimidosulfonsäure

$$C_6H_5CH : NSO_3H.$$

C. Paal[5]) und Kretschmer studierten darauf die Einwirkung von Ammonik und primären Aminen auf Amidosulfonsäure, und gedachten zum Sulfamid:

$$NH_2 . SO_2 . NH_2,$$

[1]) Ber. IX. 252, p. 1896.
[2]) Ann. d. Ch. 241 p. 161.
[3]) Ber. XXV, 472.
[4]) loc. cit.
[5]) Ber. XXVII, 1241.

bezw. zu Substitutionsprodukten desselben vom Typus, $R.NH.SO_2NH_2$, zu gelangen. Sie erhielten aber beim Erhitzen der Amidosulfonsäure mit alkoholischem Ammoniak nur amidosulfonsaures und äthylschwefelsaures Ammon. Auch die Anwendung des Äthylesters der Amidosulfonsäure führte nicht zum Ziel, ebensowenig wie die Einwirkung primärer aromatischer Amine; sondern hierbei entstanden die Ammonsalze aromatischer Sulfaminsäuren.

So erhielten sie aus Anilin und Amidosulfonsäure phenylsulfaminsaures Ammon, ebenso aus Amidosulfonsäure und Phenylhydrazin phenylhydrazidosulfonsaures Ammon. Sie erklärten diese Reaktion folgendermassen: „Entweder spaltet sich aus den beim Zusammenbringen der Komponenten entstandenen Salzen in der Wärme Wasser ab unter indermediärer Bildung der betreffenden substituierten Sulfamide, welche wieder Wasser addieren, und dabei in die Ammonsalze übergehen:

$$C_6H_5NH_2 . HSO_3NH_2 = C_6H_5NH . SO_2NH_2 + H_2O$$
$$= C_6H_5 . NH . SO_2ONH_4$$

oder die Basen vereinigen sich mit der Amidosulfonsäure beim Erhitzen unter Austritt von Ammoniak, welches sogleich von den, in der ersten Phase entstandenen, freien Sulfaminsäuren gebunden wird:

$$C_6H_5NH_2 + NH_2SO_3H = C_6H_5NH . SO_3H + NH_3$$
$$= C_6H_5 . NH . SO_3NH_4.$$

Welche von beiden Auffassungen die richtige ist, liess sich vorläufig nicht entscheiden, da es bis jetzt nicht gelungen ist, irgendwelche Zwischenprodukte zu isolieren.“

C. Paal und Jänicke[1]) stellten dann die Allgemeinheit dieser Reaktion fest, indem sie Amidosulfonsäure mit o- und p-Toluidin, α-Naphtylamin und

[1]) Ber. XXVIII, 3160.

zwei asymmetrischen Hydrazinen erhitzten. Sie fanden, dass die Säure mit sämtlichen Basen unter Bildung der entsprechenden sulfaminsauren Salze reagierte, mit Ausnahme des Diphenylhydrazins. Aus dem p-tolyl- und α-naphtylsulfaminsauren Ammon gelang es ihnen dann durch Salzsäure die freien Säuren: Die p-Tolylsulfaminsäure $CH_3 . C_6H_4NH . SO_3H$ und die α-Naphtylsulfaminsäure $C_{10}H_7NH . SO_3H$ in guter Ausbeute zu isolieren.

Freie Sulfaminsäuren waren bis dahin nur in der aliphatischen Reihe bekannt geworden, während in der aromatischen nur die Salze einiger Sulfaminsäuren studiert waren.

So hatte R. Behrend[1]) aus Sulfurylchlorid und salzsaurem Dimethylamin das Dimethylamidosulfurylchlorid erhalten:

$$SO_2 . Cl_2 + HCl . NH(CH_3)_2 = SO_2\begin{<}N(CH_3)_2\\Cl\end{>} + 2HCl.$$

Als er diesen Körper mit Wasser behandelte, erhielt er daraus die freie Dimethylsulfaminsäure:

$$SO_2\begin{<}N(CH_3)_2\\Cl\end{>} + H_2O = SO_2\begin{<}N(CH_3)_2\\OH\end{>} + HCl$$

F. Beilstein und E. Wiegand[2]) erhielten Alkylsulfaminsäuren, indem sie Schwefelsäureanhydrid auf Alkylamine einwirken liessen. Dabei nehmen die Basen der Fettreihe das Schwefelsäureanhydrid auf unter Bildung alkylierter Sulfaminsäuren:

$$C_2H_5 . NH_2 + SO_3 = C_2H_5 . NHSO_3H.$$

Die Anlagerung des Schwefelsäureanhydrids erfolgt immer am Stickstoff, und es ist völlig gleichgültig, ob

---

[1]) Ann. d. Ch. 222, p. 116.
[1]) Ber. XV, 1613.
[2]) Ber. XVI, 1264.

man es mit primären, secundären oder tertiären Basen zu thun hat. Obige Forscher stellten die Äthylsulfaminsäure, $C_2H_5 . NH . SO_3H$, die Diäthysulfaminsäre, $N(C_2H_5)_2SO_3H$ und die Anhydro-Triäthylsulfaminsäure, $(C_2H_5)_3N . SO_3$, dar.

Zu sulfaminsauren Salzen der aromatischen Reihe ist Jul. Wagner[1]) zuerst gelangt. Bei Versuchen Pyridinsulfonsäure mit Hülfe von Sulfurylchlorid zu erhalten, wurde anstatt derselben eine Anhydropyridinschwefelsäure gewonnen. $C_6H_5 . N . SO_3$. Aus der Lösung derselben in Anilin wurde durch Äther phenylsulfaminsaures Anilin, $C_6H_5NH . SO_3H . NH_2C_6H_5$ abgeschieden.

Auch o-tolyl- und m-xylylsulfaminsaure Salze wurden von Wagner auf diese Weise dargestellt.

W. Traube[2]) hat die Studien über sulfaminsaure Salze der aromatischen Reihe fortgesetzt. Er erhielt sie, indem er Schwefelsäurechlorhydrin oder rauchende Schwefelsäure in eine kalt gehaltene Lösung von Anilin in Chloroform oder Benzol, in kleinen Portionen eintrug. Die Sulfogruppe tritt auf diese Weise nicht in den Kern, sondern ersetzt ein Wasserstoffatom der Amidogruppe. Traube stellte phenylsulfaminsaure-, o-tolylsulfaminsaure- und m-xylylsulfaminsaure Salze dar:

$$3\,C_6H_5NH_2 + SO_3 . HCl = C_6H_5 . NHSO_3H . C_6H_5NH_2 + HCl . NH_2C_6H_5.$$

Wie oben erwähnt, sind freie Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe zuerst von C. Paal dargestellt worden. Auf Veranlassung des Herrn Professor Paal unternahm ich nun die Untersuchung der Einwirkung von Parachloranilin auf Amidosulfonsäure.

---

[1]) Ber. XIX, 1157.

[2]) Ber. XXIII, 1653; XXIV, 364.

Theoretischer Teil.

Wenn man in geschmolzenes Parachloranilin gepulverte Amidosulfonsäure einträgt, so erfolgt die Reaktion in der Weise, wie sie C. Paal und Jänicke für aromatische Amine festgesetzt haben. Es bildet sich das Ammonsalz der Parachlorphenylsulfaminsäure:

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + NH_2SO_3H = Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H + NH_3$$
$$= ClC_6H_4NHSO_3NH_4.$$

Dadurch, dass ich das Erhitzen des Reaktionsgemisches nun verschieden hoch leitete, erhielt ich die Ammonsalze dreier isomerer Säuren von der empirischen Zusammensetzung: $Cl \cdot C_6 \cdot H_6 \cdot N \cdot S \cdot O_3$, welche sich durch ihre Silber- und Bleisalze sowohl, wie durch ihr Verhalten beim Diazotieren charakteristisch unterscheiden.

A. Parachlorphenylsulfaminsäure und zwei isomere Parachlorphenylsulfnitrosaminsäuren.

Ich erhielt in erster Linie das Ammonsalz einer echten Parachlorphenyl-Snlfaminsäure, als ich in eben geschmolzenes Parachloranilin fein gepulverte Amidosulfonsäure eintrug und das Reaktionsgemisch unter Umschütteln nur soweit weiter erhitzte, bis die Lösung der Säure eingetreten war. Das Gemisch erstarrte zu einem Krystallbrei von Parachlorphenylsulfaminsaurem Ammon $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3 \cdot NH_4$.

Aus diesem aus Alkohol[1]) umkrystallisierten Salz wurde durch Zugabe von überschüssiger Salzsäure zu

[1]) Aus der alkoholischen Mutterlauge wurden zwei Körper isoliert, die unter C. beschrieben werden.

seiner wässerigen Lösung die freie Parachlorphenylsulfaminsäure $Cl . C_6H_4 . NH . SO_3H$, als ein weisser, in Wasser leicht löslicher Körper erhalten.

Die nicht umkrystallisierte Säure (Schmelzpunkt 163 — 215°) zeigt ein von der aus Alkohol und Äther umkrystallisierten (Schmelzpunkt 130°) verschiedenes Verhalten gegenüber Alkalinitrit, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Sie bildet mit Silbersalzlösung ein in Wasser leicht lösliches, weisses Silbersalz: $Cl . C_6H_4 . NH . SO_3Ag$.

Mit Bleiacetatlösung ein leicht lösliches, weisses Bleisalz: $(Cl . C_6H_4 . NH . SO_3)_2Pb$.

Mit Chlorbaryumlösung ein schwer lösliches, weisses Baryumsalz: $(Cl . C_6H_4NH . SO_3)_2Ba$.

In ihrem Verhalten zeigt sie volle Analogie mit der von C. Paal und Jänicke entdeckten Paratolylsulfaminsäure, und ist eben so leicht zersetzlich wie diese. Amine lagert sie unter Salzbildung an. Ich stellte das Paratoluidinsalz

$$Cl . C_6H_4NH . SO_3H . NH_2C_6H_4 . CH_3$$

derselben dar.

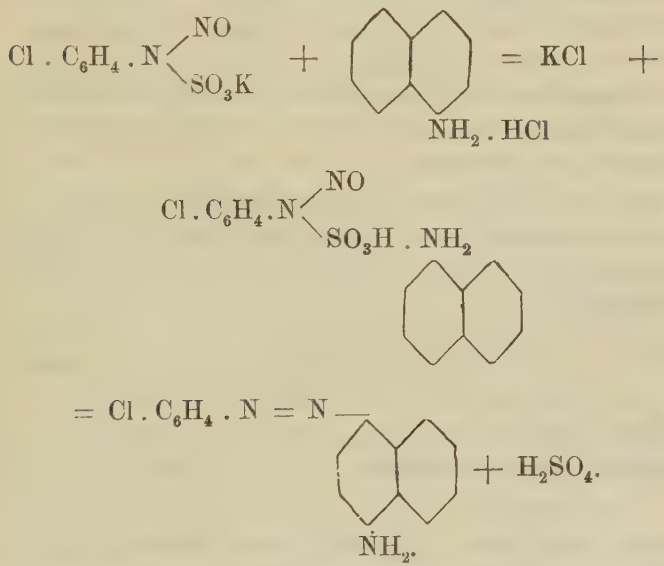
Da nun die Frage der Diazoverbindungen augenblicklich das grösste Interesse beansprucht, so untersuchte ich das Verhalten der Sulfaminsäure gegenüber Alkalinitrit. Indem ich sie hiermit übersättigte, erhielt ich unter Wasserabspaltung die Salze einer Parachlorphenylsulfnitrosaminsäure.

$$Cl . C_6H_4N\begin{cases} H \\ SO_3H \end{cases} + \underset{(Na)}{KNO_2} = Cl . C_6H_4 . N\begin{cases} NO \\ \underset{(Na)}{SO_3K} \end{cases}$$

Diese Salze sind sehr unbeständig und zersetzen sich schon nach wenigen Minuten unter Braunfärbung

an der Luft, sowohl wie im Exsiccator. Beim Erhitzen im Röhrchen verpuffen sie, ebenso beim Übergiessen mit Schwefelsäure.

Ich versuchte nun diese Salze mit Aminen zu kuppeln. Indem ich auf das frisch bereitete Kaliumsalz der Parachlorphenylsulfnitrosaminsäure in wässeriger Lösung, salzsaures α-Naphtylamin einwirken liess, erhielt ich einen Azofarbstoff; das Parachlorphenylazonaphtylamin: $Cl \cdot C_6H_4N = N - C_{10}H_6NH_2$. Der Prozess geht in der Weise vor sich, dass sich in der ersten Phase die freie Sulfnitrosaminsäure neben Chlorkalium bildet, worauf sich die freie Base an die frei gewordene Säure anlagert. Das Salz ist jedoch nicht beständig und lagert sich sofort unter Schwefelsäureabspaltung in den Azofarbstoff: Parachlorphenylazonaphtylamin um:



Um den Prozess der Farbstoffbildung vollständig zu machen, wird der Niederschlag, in dem sich noch mehr oder weniger von dem, in der ersten Phase entstandenen sulfnitrosaminsauren α-Naphtylamin befindet mit abs.

Alkohol $^1/_4$ Stunde lang gekocht, wobei vollständige Umlagerung in den Azofarbstoff eintritt. Dass der Prozess thatsächlich in dieser Weise verläuft, erhellt aus folgenden Thatsachen: Erstens stimmen die Analysen genau auf den Farbstoff obiger Konstitution; zweitens wurde in dem Filtrat desselben Schwefelsäure nachgewiesen; drittens konnte in letzterem keine Spur Parachloranilin mehr entdeckt werden; und endlich viertens wurde derselbe Farbstoff in der Weise dargestellt, dass Parachlordiazobenzolchlorid mit salzsaurem α-Napthylamin gekuppelt wurde:

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot Cl + C_{10}H_7NH_2 \cdot HCl = Cl \cdot C_6H_4 \cdot N = N - C_{10}H_6NH_2 \cdot HCl + HCl.$$

Das bronzefarbene Chlorhydrat, des auf diese Weise erhaltenen Körpers stimmt in Aussehen, Verhalten und Schmelzpunkt genau mit dem Chlorhydrat jenes überein. Die freie Farbstoffbase stimmt ebenfalls nach Aussehen und Verhalten mit jener überein, doch weicht der Schmelzpunkt etwas ab, wohl in Folge einer Verunreinigung der ersteren.

Da in Folge der grossen Sommerhitze die sulfnitrosaminsauren Salze nicht mehr erhalten werden konnten, indem sich stets statt ihrer die Diazoamidoverbindung:

$$2\,Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H + KNO_2 = Cl \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl + H_2SO_4 + KHSO_4$$

bildete, musste von einer weiteren Kuppelung mit Aminen abgesehen werden.

Ich untersuchte ferner das Verhalten der aus Alkohol und Äther umkrystallisierten Parachlorphenylsulfaminsäure (Schmelzpunkt 130°) gegenüber Alkalinitrit, und gelangte hierbei nicht zu sulfnitrosaminsauren Salzen, sondern direkt unter Schwefelsäureabspaltung zu a-Diazoamido-p-chlorbenzol:

$$2\,Cl\,.\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,SO_3H + KNO_2 = Cl\,.\,C_6H_4\,.\,N = N\,.\,NH\,.\,C_6H_4\,.\,Cl + H_2SO_4 + KHSO_4.$$

Die Säure hat offenbar durch den Vorgang des Umkrystallisierens eine Lockerung des Molecüls erfahren, und das Zwischenprodukt, das sulfnitrosaminsaure Salz ist nicht mehr beständig.

Aus dem oben beschriebenen Ammonsalz der Parachlorphenylsulfaminsäure wurde durch Zugabe von wenig Salzsäure ein Körper isoliert, der in rötlichen Blättchen ausfiel, Säureeigenschaften zeigte, mit Natronlauge aber Parachloranilin abschaltete. Da die Analysen bei den verschiedenen Portionen sehr differierten, so musste ein verunreinigtes Produkt angenommen werden. Ich versetzte diesen Körper ebenfalls mit überschüssigem Alkalinitrit und erhielt sulfnitrosaminsaure Salze:

$$Cl\,.\,C_6H_4\,.\,N\begin{cases} NO \\ SO_3K(Na) \end{cases}$$

die sich jedoch von den vorhin beschriebenen wesentlich unterschieden. Sie sind einmal in Wasser schwerer löslich als jene; beim Liegen an der Luft beständig und halten sich tagelang im Exsiccator. Sie verpuffen nicht beim Erhitzen und beim Übergiessen mit Schwefelsäure. Im letzteren Fall färben sie sich rot. Mit salzsaurem α-Naphtylamin vereinigen sie sich zu einem Farbstoff, der nach Aussehen und Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Azofarbstoff indentich ist.

Man hat es also hier mit den Salzen zweier isomerer Sulfnitrosaminsäuren zu thun, und in beiden Fällen kann selbstverständlich nur von dreiwertigem Stickstoff die Rede sein.

Die Phenylazoniumformel:

$$C_6H_5 - \overset{\overset{Y}{|}}{N} : N$$

und die Phenylazoformel:

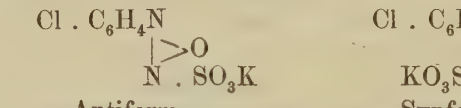
$$C_6H_5 - \overset{III}{N} : N$$

Bambergers[1]) unter Annahme fünf- und dreiwertigen Stickstoffs, können daher für die beiden isomeren Säuren nicht in Betracht kommen.

Man wird sie daher nur auf stereochemischem Wege erklären können, indem man ihnen eine ähnliche Konstitution beilegt, wie sie A. Hantsch[2]) für das labile und stabile Diazobenzolsulfonat aufgestellt hat:

stabil : Antiform. labil : Synform.

Darnach wäre den beiden isomeren sulfnitrosaminsauren Salzen vielleicht folgende Konstitution beizumessen:



Antiform, beständiges Salz. Synform, unbeständiges Salz.

B. Zweite isomere Parachlorphenylsulfaminsäure.

Ich erhielt in zweiter Linie das Ammmonsalz einer isomeren Parachlorphenylsulfaminsäure, als ich in geschmolzenes Parachloranilin fein gepulverte Amidosulfonsäure eintrug, wobei ich das Parachloranilin anfangs gleich höher erhitzt hatte. Das Erhitzen wurde wieder unterbrochen, als alle Amidosulfonsäure in Lösung gegangen war. Durch Alkohol gelang es mir aus dem Krystallbrei zwei Körper zu isolieren, von denen der eine, in Alkohol unlösliche, das Ammonsalz einer Sulfaminsäure:

---

[1]) Ber. XXVIII, 444, 826, 1218.
[2]) Ber. XXVII, 1702, 1726, 1857, 2099, 3527.

der andere in Alkohol lösliche das Parachloranilinsalz:

$$Cl \cdot C_6H_3NH_2SO_3H \cdot NH_2C_6H_4Cl$$

einer Parachloramidobenzolsulfosäure bildete.

Es gelang mir nur zweimal diese beiden Salze zu erhalten, und es ist daher nicht möglich die genaueren Daten zu ihrer Darstellung zu liefern.

Das Ammonsalz giebt mit Silbersalzlösung ein in Wasser leicht lösliches weisses Silbersalz:

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3Ag.$$

Mit Bleiacetatlösung entsteht ein in Wasser äusserst schwer lösliches weisses Bleisalz:

$$(Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3)_2Pb$$

hierdurch unterscheidet sich die Säure von der, unter A beschriebenen.

Die aus dem Bleisalz, durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff dargestellte freie Sulfaminsäure

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H,$$

ist ein in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslicher, weisser Körper. Sie hat die leichte Zersetzlichkeit beim Liegen an der Luft, beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren mit ihrer isomeren gemein, ja sie ist noch leichter zersetzlich als jene. Sie unterscheidet sich jedoch fernerhin von ihr durch ihr Verhalten gegenüber Alkalinitrit.

Mit diesem unter Kühlung in konzentrierter Lösung behandelt, bildet sie keine sulfnitrosaminsauren Salze, sondern direkt Diazoamido-p-chlorbenzol, unter Abspaltung von Schwefelsäure:

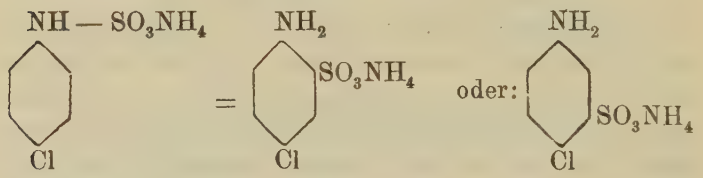
$$2\,Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H + KNO_2 = Cl \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl + H_2SO_4 + KHSO_4.$$

Dieses Diazoamido-p-chlorbenzol ist nach Aussehen und Eigenschaften mit obigem, welches ich aus der ersten umkrystallisierten Parachlorphenylsulfaminsäure (Schmelzpunkt (130°) erhielt, identisch.

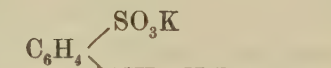
Was die Constitution dieser isomeren Sulfaminsäuren anbetrifft, so lässt sich eine Erklärung derselben nicht geben.

C. Dritte isomere Säure, die Parachloramidobenzolsulfonsäure.

In dritter Linie erhielt ich das Ammonsalz einer Parachloramidobenzolsulfonsäure, als ich das Reaktionsgemisch des Parachloranilins und der Amidosulfonsäure sehr stark erhitzte. Scheidet sich vorher das Ammonsalz einer Sulfaminsäure aus, so braucht man es nur durch weiteres Erhitzen wieder in Lösung zu bringen, und man erhält stets das Ammonsalz der Benzolsulfonsäure. Hierbei tritt eine Wanderung der Sulfogruppe in den Kern ein, in der Weise, dass aus der, in der ersten Phase entstandenen, Sulfaminsäure sich durch Umlagerung die Sulfonsäure bildet.



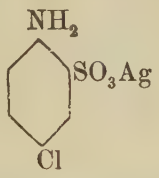
Diese Reaktion ist analog derjenigen, welche H. v. Pechmann[1]) vor einiger Zeit entdeckte, als er das gelbe, von E. Fischer gefundene benzoldiazosulfonsaure Kalium, in heiss gesättigter Lösung, mit der molekularen Menge Kaliumsulfit kochte. Es ging hierbei in das Kaliumsalz der Sulfanilsäure-hydrazido-sulfonsäure über:



[1]) Ber. XXVIII, 863.

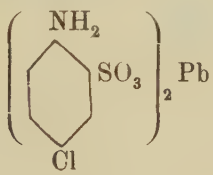
also in das Kaliumsalz einer im Kern sulfonierten Phenylhydrazidosulfonsäure.

Aus dem parachloramidobenzolsulfonsauren Ammon, wurde durch Zusatz von Silberlösung das Silbersalz:

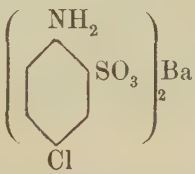


als ein, in Wasser äusserst schwer löslicher, weisser Niederschlag erhalten.

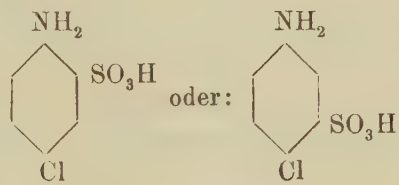
Mit Bleiacetat entsteht ein in Wasser leicht lösliches, weisses Bleisalz:



Mit Chlorbaryumlösung ein in Wasser unlösliches, weisses Baryumsalz:



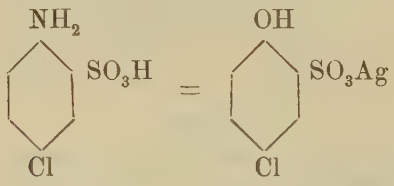
Aus dem Silbersalz wurde die freie Parachloramidobenzolsulfonsäure,



durch Zersetzen desselben mit Salzsäure, als ein weisser, in kaltem Wasser unlöslicher, in heissem Wasser schwer löslicher Körper gewonnen. Durch ihr schwer lösliches Silbersalz sowohl, wie durch ihre eigene Unlöslichkeit in Wasser unterscheidet sie sich charakteristisch von ihren Isomeren. Auch in ihrem Verhalten, beim Liegen an der Luft und beim Kochen mit Wasser und verdünnten Mineralsäuren, ist sie wesentlich von den beiden Sulfaminsäuren verschieden, da sie hierdurch nicht verändert wird.

Der Nachweis, dass eine Wanderung der Sulfogruppe in den Kern eingetreten ist, wurde auf folgende Weise geführt:

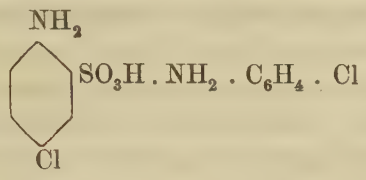
Die Säure wurde mit Silbernitrit diazotiert und gekocht, dabei wurde das Silbersalz einer Parachloroxybenzolsulfonsäure erhalten:



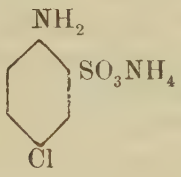
Um es völlig rein zu erhalten, wurde aus ihm die Parachloroxybenzolsulfonsäure durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff dargestellt und hieraus wiederum das Silbersalz mittels Silberkarbonat. Die Analysen stimmten auf einen Körper von der Zusammensetzung des Silbersalzes der Parachloroxybenzolsulfonsäure.

Bei der Darstellung des Ammonsalzes der ersten Parachlorphenylsulfaminsäure wurde erwähnt, (vergl. pag. 13) dass es aus Alkohol umkrystallisiert wurde, wobei durch Zugabe von Äther zur alkoholischen Mutterlauge zwei Körper isoliert wurden. Diese sind nun nach Verhalten und Reaktion im Kern substituierte parachloramidobenzolsulfonsaure Salze. Beide Körper liefern das schwer lösliche Silbersalz der Parachlor-

amidobenzolsulfonsäure und diese Säure selbst. Der eine, hochschmelzende, spaltet mit Natronlauge Parachloranilin ab und ist das Parachloranilinsalz- der Parachloramidobenzolsulfonsäure:



Der andere, niedrig schmelzende, spaltet mit Natronlauge Ammoniak ab und ist das Ammonsalz dieser Säure:



Stimmende Analysen konnten nicht erhalten werden, da beide Körper stets in einem nicht trennbaren Gemische vorlagen.

Aus dem geschilderten Vorgang ist ersichtlich, dass die Sulfogruppe grosse Neigung besitzt in den Kern zu wandern, und er bietet ein weiteres Beispiel zu der schon von A. W. Hofmann gemachten Beobachtung, dass Substituenten der Amidogruppe unter Umständen ihren Platz im Kern einnehmen können.

Experimenteller Teil.

Amidosulfonsaures Parachloranilin.

$Cl \cdot C_6H_4NH_2 — HSO_3 \cdot NH_2$.

Dieses Salz wird erhalten durch Zusatz der berechneten Menge fein gepulverter Amidosulfonsäure zur absolut alkoholischen Lösung des Parachloranilins. (Ein Wassergehalt des Alkohols hat die Abscheidung von Ammoniumbisulfat zur Folge). Beim Sieden des Reaktionsgemisches tritt nach einiger Zeit die Lösung der Amidosulfonsäure ein, und beim Erkalten krystallisiert amidosulfonsaures Parachloranilin in weissen, atlasglänzenden Blättchen aus, welche den Schmelzpunkt 151° zeigen. Es ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, in kaltem Alkohol ist es schwerlöslich, in Äther unlöslich. Durch Alkalien wird es unter Abscheidung von Parachloranilin zersetzt. Die Ausbeute beträgt 75 % der Theorie.

Analysen:

0,1655 g gaben bei 16° C. und 755 mm 18 cbcm N.
0,1652 g gaben 0,1765 g $BaSO_4$.

Berechnet für $Cl\,C_6H_9N_2SO_3$:	Gefunden:
N = 12,47 %,	12,59 %,
S = 14,25 %.	14,64 %.

A. Parachlorphenylsulfaminsäure und zwei isomere Parachlorphenylsulfnitrosaminsäuren.

Parachlorphenylsulfaminsaures Ammon.

$Cl \cdot C_6H_4NH \cdot SO_3 \cdot NH_4$.

Zur Darstellung dieses Salzes wird ein Teil fein gepulverte Amidosulfonsäure in die fünf- bis sechsfache

Menge Parachloranilin eingetragen, welches man in einem Kölbchen über freier Flamme geschmolzen hat. Unter Umschütteln wird das Gemisch vorsichtig weiter erhitzt. Wenn eben die Auflösung der Amidosulfonsäure erfolgt ist, nimmt man das Kölbchen sofort aus der Flamme, worauf sein Inhalt zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher der Hauptsache nach aus parachlorphenylsulfaminsaurem Ammon besteht:

$$Cl \cdot C_6H_4NH_2 + NH_2SO_3H = Cl \cdot C_6H_4NH \cdot SO_3H + NH_3 = Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3NH_4.$$

Während der Operation macht sich der Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Durch das überschüssige Parachloranilin erfolgt ein Zusammenbacken der Masse beim Erkalten. Um dies zu verhindern, giebt man sofort ein wenig Benzol hinzu und, nach weiterem Erkalten, bringt man das Parachloranilin durch Zusatz von Äther in Lösung. Von dem Ammonsalz wird abfiltriert, und durch Nachwaschen mit Äther die letzten Spuren Parachloranilin von ihm entfernt. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert[1]), wobei abermals von einer kleinen Menge unlöslicher Nebenprodukte abfiltriert wird, scheidet es sich in weissen, glänzenden Nädelchen aus, welche den Schmelzpunkt 198° zeigen. Es ist in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol leicht löslich, unlöslich in Äther. Die Ausbeute betrug 60% der theoretischen Menge.

Analysen:

0,1450 g gaben 16,1 cbcm N . bei 17° C. u. 748 mm.
0,1513 g „ 0,1805 g CO_2 u. 0,0595 g H_2O,
0,1401 g „ 0,1493 g $BaSO_4$,
0,1801 g „ 0,1117 g AgCl,

---

[1]) Aus der alkoholischen Mutterlauge wurden zwei Körper isoliert, die unter C. beschrieben werden.

Berechnet für $Cl . C_6 . H_9 . N_2 . S . O_3$:	Gefunden:
N = 12,47 %,	12,62 %,
C = 32,07 %,	32,53 %,
H = 4,01 %,	4,36 %,
S = 14,29 %,	14,27 %,
Cl = 15,81 %.	15,71 %.

Parachlorphenylsulfaminsaures Silber.

$Cl . C_6H_4 . NH . SO_3Ag.$

Dieses Salz wird erhalten, wenn man zu einer konzentrierten, heissen Lösung von parachlorphenylsulfaminsaurem Ammon eine konzentrierte Silbernitratlösung hinzufügt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von weissen, sternförmig gruppierten Nadeln des Silbersalzes der Parachlorphenylsulfaminsäure.

Das Salz ist ziemlich lichtbeständig. In Alkohol und Äther ist es unlöslich. In Wasser leicht löslich.

Analyse:

0,1980 g gaben 0,0895 g AgCl.

Berechnet für $Cl . C_6 . H_5 . N . S . O_3 . Ag$:	Gefunden:
Ag = 34,34 %.	33,98 %.

Das parachlorphenylsulfaminsaure Baryum

$(Cl . C_6H_4NH . SO_3)_2Ba$

erhält man durch Fällen einer konzentrierten, wässerigen Lösung von parachlorphenylsulfaminsaurem Ammon mit einer wässerigen Chlorbaryumlösung, als einen weissen, in blätterigen Krystallen sich abscheidenden Körper. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, in absolutem Alkohol ist es ganz unlöslich.

Das parachlorphenylsulfaminsaure Blei,

$$(Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3)_2Pb,$$

welches man erhält durch Zugabe von Bleiacetatlösung zur Lösung des Ammonsalzes, ist ein in Wasser leicht löslicher, fein pulveriger, weisser Körper.

Parachlorphenylsulfaminsäure.

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H.$$

Man erhält diese Säure, wenn man einen Teil parachlorphenylsulfaminsaures Ammon in der vierfachen Menge Wasser event. unter gelindem Erwärmen auflöst, die Lösung dann durch Eiswasser kühlt und konzentrierte Salzsäure im Überschuss zusetzt. Alsbald erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei weisser Krystalle der Parachlorphenylsulfaminsäure. Die Säure wird nun von der noch anhaftenden Mutterlauge zuerst durch Absaugen befreit, wobei man mit verdünnter Salzsäure nachwäscht. Alsdann wird sie auf porösen Thon gebracht und in einem mit Stangenkali beschickten Vacuumsexsiccator, in welchem sie vierundzwanzig Stunden verbleibt, von der anhaftenden Salzsäure befreit. Auf diese Weise gelingt es, die Säure in sehr reinem Zustande zu erhalten. Sie zeigte mit Silbersalz keine merkliche Trübung mehr. Lässt man sie an der Luft liegen, so tritt schon nach einem bis zwei Tagen eine intramoleculare Zersetzung ein. Sie lagert sich unter Aufnahme eines Molecüls Wasser in Parachloranilinsulfat um:

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H + H_2O = Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$$

und freie Schwefelsäure ist stets nachzuweisen. Auch in geschlossenen Gefässen hat sie nur einen Bestand von einer Woche, während sie im Exikator Monate lang unverändert bleibt. Beim Kochen mit Wasser tritt ebenfalls Zersetzung ein, wobei ein Zusatz von Mineral-

säuren die Spaltung beschleunigt. Beim trockenen Erhitzen im Röhrchen zersetzt sie sich in derselben Weise.

In Wasser ist sie sehr leicht löslich und fällt auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure wieder aus. Ebenso löst sie sich leicht in Äthyl- und Methylalkohol. Unlöslich ist sie in Äther. Aus Äthylalkohol und Äther umkrystallisiert, scheidet sie sich in prachtvollen, weissen, atlasglänzenden Blättern ab, welche den Schmelzpunkt 130° zeigen, während die nicht umkrystallisierte Säure bei 163° anfängt zu sintern und bei 215° völlig geschmolzen ist. Man erhält 82 % der theor. Ausbeute. Die umkrystallisierte Säure zeigt ein, von der nicht umkrystallisierten, verschiedenes Verhalten gegenüber Alkalinitrit, wie weiter unten gezeigt werden wird, und ist noch leichter zersetzlich als diese.

Analyse:

0,1285 g gaben 8,3 cbcm N bei 22° u. 728 mm.

Berechnet für $Cl . C_6H_6 . N . S . O_3$:	Gefunden:
N = 6,74 %	7,00 %

Das Paratoluidinsalz der Parachlorphenylsulfaminsäure.

$Cl . C_6H_4 . NH . SO_3H . NH_2 . C_6H_4 . CH_3$.

Als ich einen Teil Parachlorphenylsulfaminsäure, welche sich jedoch zum Teil schon zersetzt hatte, in absoluten Alkohol auflöste und mit einer alkoholischen Lösung von drei bis vier Teilen Paratoluidin versetzte, erhielt ich einen reichlichen, weissen Niederschlag, der aus einem Gemenge von schwefelsaurem Paratoluidin, und schwefelsaurem Parachloranilin, neben sehr wenig parachlorphenylsulfaminsaurem Paratoluidin bestand. Die Bildung dieser schwefelsauren Salze wurde durch die, zum Teil schon in schwefelsaures Parachloranilin umgelagerte, Sulfaminsäure hervorgerufen. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Seine wässerige Lösung gab mit Chlorbaryum eine intensive Fällung. In der alko-

holischen Mutterlauge befand sich das ganze parachlorphenylsulfaminsaure Paratoluidin, welches auf Zusatz von Äther in weissen, glänzenden Blättchen ausfiel.

In Wasser und Alkohol ist es löslich, in Äther unlöslich. Es sintert bei 187° und ist bei 203° geschmolzen. Die Ausbeute betrug 30% der Theorie.

Analyse:

0,1138 g gaben 9,5 cbcm N bei 21° C. u. 740 mm.

Berechnet für $Cl . C_{13} . H_{15} . N_2 . S . O_3$:	Gefunden:
8,90%	9,24%.

Einwirkung von Kaliumnitrit auf Parachlorphenylsulfaminsäure (Schmelzpunkt 163 — 215°).

Die Einwirkung der beiden Körper auf einander verläuft sehr glatt und führt zu parachlorphenylsulfnitrosaminsaurem Kali:

$$Cl . C_6H_4 . N\begin{matrix}NO\\SO_3K,\end{matrix}$$

indem das Wasserstoffatom der Amidogruppe gegen NO ersetzt wird. Der Körper bildet ein äusserst labiles Atomaggregat, das sich nach einigen Minuten zersetzt. Eine kleine Menge p-Chlorphenylsulfaminsäure (Schmelzpunkt 163 — 215°) wird, am besten in einem kleinen Schälchen in Wasser suspendiert und durch Eiswasser gekühlt. Versetzt man nun mit überschüssigem, festen, salpetrigsauren Kali, so bildet sich sofort das Kaliumsalz der Parachlorphenylsulfnitrosaminsäure, welches in Wasser freilich leicht löslich, sich aber in der überschüssigen Lösung des Kaliumnitrits als ein weisser, äusserst feinblätteriger Niederschlag ausscheidet:

$$Cl . C_6H_4 . N\begin{matrix}H\\SO_3H\end{matrix} + KNO_2 = Cl . C_6H_4 . N\begin{matrix}NO\\SO_3K\end{matrix} + H_2O.$$

Man hat stets mit frisch bereiteter, oder wenigstens unzersetzter Sulfaminsäure zu operieren, da sich im anderen Fall immer unter Austritt von Schwefelsäure Diazoamido-p-chlorbenzol bildet. Je nach dem Fortschritt der Zersetzung der Sulfaminsäure erhält man mehr oder weniger der letzteren Verbindung. Durch Ausziehen mit Äther kann man sie leicht von dem sulfnitrosaminsauren Salz trennen.

Die Diazoamidoverbindung entsteht ausschliesslich, wenn man die aus Alkohol und Äther umkrystallisierte Sulfaminsäure (Schmelzpunkt 130°) mit Kaliumnitrit in der angegebenen Weise behandelt.

Das parachlorphenylsulfnitrosaminsaure Kali wird sofort auf einen Thonteller gebracht, um es so gut als möglich von der anhaftenden Flüssigkeit zu befreien. Da das Salz sich nicht länger als eine Viertelstunde hält, wonach es schon anfängt sich unter Braunfärbung zu zersetzen, so muss es sofort zur Analyse gebracht werden.

Es schmilzt nicht, sondern verpufft bei 110°, ebenso beim Übergiessen mit Schwefelsäure. Die Ausbeute ist gut.

Analysen:

0,1259 g gaben 0,1010 g $BaSO_4$.
0,1579 g gaben 0,0489 g K_2SO_4.

Berechnet für $Cl . C_6 . H_4 . N_2 . O_4 . S . K$:	Gefunden:
S = 11,65 %	11,04 %
K = 14,20 %	13,86 %

Parachlorphenylsulfnitrosaminsaures Natrium.

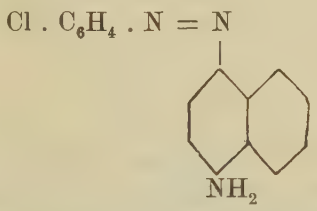
$$Cl . C_6H_4 . N\begin{matrix} NO \\ SO_3Na. \end{matrix}$$

Dieses Salz erhält man auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz, indem man festes überschüssiges Natrium-

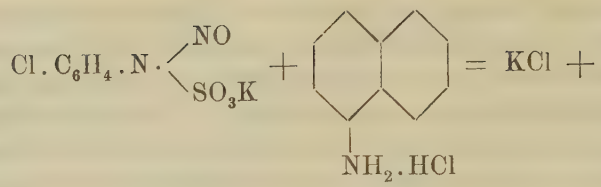
nitrit zur Lösung, resp. Suspension, der Parachlorphenylsulfaminsäure unter Kühlung hinzu giebt. Es krystallisiert ebenfalls in weissen, feinen Blättchen, zersetzt sich aber noch schneller, als das Kaliumsalz. Es verpufft beim Erhitzen, ebenso beim Übergiessen mit Schwefelsäure und ist in Wasser noch leichter löslich als das Kaliumsalz.

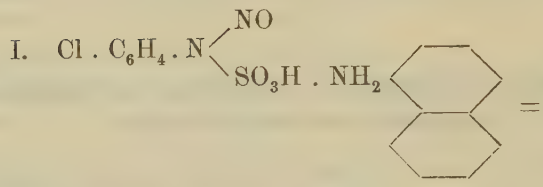
Einwirkung von salzsaurem α-Naphtylamin auf parachlorphenylsulfnitrosaminsaures Kali.

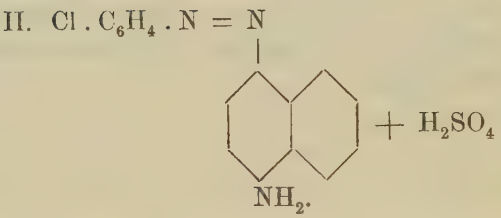
Die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander geht sehr glatt vor sich, indem sich unter Abspaltung von Schwefelsäure ein Azofarbstoff, das Parachlorphenylazonaphtylamin bildet:



Zur Darstellung dieser Verbindung löst man einen Teil frisch bereitetes parachlorphenylsulfnitrosaminsaures Kali in Wasser, wobei von einer event. Verunreinigung abzufiltrieren ist, und giebt die doppelte Menge salzsaures α-Naphtylamin, ebenfalls in wässeriger Lösung hinzu. Die Flüssigkeit nimmt sofort einen dunkelvioletten, etwas missfarbigen Ton an, und es scheidet sich ein Niederschlag von derselben Farbe aus, welcher sich beim Stehenlassen vermehrt. In der ersten Phase bildet sich das α-Naphtylaminsalz der Parachlorphenylsulfnitrosaminsäure, welches aber wenig beständig ist und sich sofort, und zum grössten Teil in Parachlorphenylazonaphtylamin, unter Abspaltung von Schwefelsäure, umlagert. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:







Nachdem der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet ist, wird er in absolutem Alkohol aufgenommen und eine Viertelstunde lang gekocht, um das noch vorhandene p-chlorphenylsulfnitrosaminsaure α-Naphtylamin ebenfalls in die Farbstoffbase überzuführen. Bei Zugabe von ein wenig überschüssiger Salzsäure, erhält man die tiefblaue Lösung des Chlorhydrats des Farbstoffs. Die Lösung wird eingeengt, und auf Zusatz von Wasser fällt das Chlorhydrat in grünvioletten, mikroskopisch feinen Nädelchen aus. Es wird abfiltriert und zur Entfernung der letzten Spuren anhaftenden Naphtylamins mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Darauf wird es in Wasser aufgenommen. Mit Natronlauge fällt die freie Base, als ein intensiv roter, amorpher Niederschlag.

Die Base wird nun mit Äther extrahiert. Beim Verdunsten desselben scheidet sie sich in prachtvollen,

feinen Nädelchen aus, welche im auffallenden Lichte grün, im durchgehenden braunrot erscheinen.

Aus Benzol und Ligroïn umkrystallisiert, scheidet sie sich in konzentrisch gruppierten Nädelchen ab. Weniger gut lässt sie sich aus Alkohol und Wasser umkrystallisieren. Aus Alkohol und Wasser, unter Zusatz von etwas Äther, wurde sie in feinen, roten Nädelchen erhalten, welche den Schmelzpunkt 155° zeigten. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Die Ausbeute betrug 60 % der Theorie.

Dass die Reaktion in der That nach der oben angegebenen Gleichung verlaufen ist, erhellt aus folgenden Thatsachen. Einmal wurde im Filtrat des Farbstoffs Schwefelsäure nachgewiesen; zweitens wurde aus demselben mit Wasserdampf, nach dem Versetzen mit Natronlauge nur α-Naphtylamin übergetrieben (Schmelzpunkt 53 — 54°), während nicht eine Spur Parachloranilin nachzuweisen war, drittens stimmten die Analysen auf den Farbstoff obiger Constitution; und viertens wurde derselbe Farbstoff in der Weise erhalten, dass Parachlordiazobenzolchlorid mit salzsaurem α-Naphtylamin gekuppelt wurde, wie weiter unten gezeigt wird.

Analysen:

0,1096 g gaben 14.7 cbcm N bei 22° C. u. 741 mm.

0,1418 g „ 0,3558 g CO_2 u. 0,0610 g H_2O.

Berechnet für $Cl . C_{16} . H_{12} . N_2$:	Gefunden:
N = 14,92 %,	14,80 %,
C = 68,02 %,	68,43 %,
H = 4,29 %.	4,77 %.

Das Chlorhydrat des Parachlorphenylazonaphtylamins

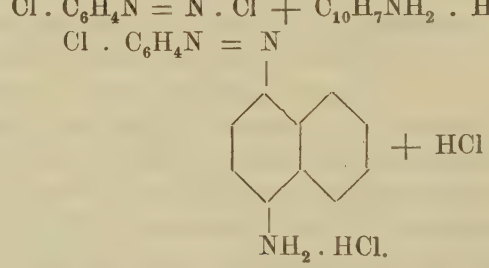
$$Cl . C_6H_4 . N = N — C_{10}H_6NH_2 . HCl$$

erhält man durch Zugabe von Salzsäure zu conc. absol. alkoholischen Lösung des Azofarbstoffs, als eine blau-

violette Lösung; auf Wasserzusatz scheidet es sich in braunvioletten, mikroskopisch feinen Nädelchen ab. Es ist in Wasser etwas löslich, in salzsäurehaltigem Wasser unlöslich, ebenso in Benzol und Ligroïn. In absolutem Alkohol löst es sich leicht. Es dissociiert sehr leicht in wässeriger oder alkoholischer Lösung. Aus Alkohol umkrystallisiert, scheidet es sich in prachtvollen, dunkelvioletten Nädelchen ab, welche bei 195 — 200° schmelzen.

Einwirkung von Parachlordiazobenzolchlorid auf salzsaures α-Naphtylamin.

Die Reaktion zwischen den beiden Körpern verläuft äusserst glatt. Es bildet sich das Chlorhydrat des Parachlorphenyazonaphtylamins.



Zu seiner Darstellung wurden 1,5 g Parachloranilin mit $2^1/_2$ Molekül Salzsäure versetzt und mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert, unter sorgfältiger Kühlung in Eis. Zu dem nunmehr in der Lösung sich befindenden Parachlordiazobenzolchlorid wurde 1 Molekül salzsaures α-Naphtylamin, ebenfalls gut gekühlt, hinzugegeben. Es schied sich sofort das Chlorhydrat des Farbstoffs als ein braunvioletter Niederschlag ab. Der auf diese Weise erhaltene Körper stimmt nach Aussehen, Verhalten und Schmelzpunkt mit dem vorigen genau überein. Er ist in Wasser etwas löslich, in salzsäurehaltigem Wasser unlöslich, ebenso in Äther, Benzol und Ligroïn; dagegen leicht löslich in absolutem Alkohol. Er

dissociiert sehr leicht in alkoholischer und wässeriger Lösung. Aus Alkohol umkrystallisiert, scheidet er sich in dunkelvioletten Nädelchen ab, welche bei 195—200° schmelzen. Bei dem Vorgang des Umkrystallisierens scheidet sich ein Teil des Chlorhydrats in einer in Alkohol unlöslichen Modifikation ab, in Form mikroskopisch kleiner, stahlblauer Prismen, welche bei 220 bis 230° schmelzen. Sie bilden ein verunreinigtes Produkt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Durch Natronlauge wird aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats die freie Farbstoffbase gewonnen. Beim Verdunsten des Alkohols, oder auf Wasserzusatz scheidet sie sich in feinen, roten Nädelchen ab, welche nach Aussehen und Verhalten mit obiger Base identisch sind. Der Körper ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert zeigt er den Schmelzpunkt 155 — 190°. Der Schmelzpunkt differiert etwas wohl in Folge einer Verunreinigung der ersteren Base.

Einwirkung von Kaliumnitrit auf Parachlorphenylsulfaminsäure (Schmelzpunkt 130°).

Die Einwirkung von Kaliumnitrit auf die aus Alkohol und Äther umkrystallisierte Sulfaminsäure, vom Schmelzpunkt 130°, erfolgt ebenso glatt, wie auf die nicht umkrystallisierte Säure vom Schmelzpunkt 163 bis 215°; nur dass hierbei nicht das leicht zersetzliche sulfnitrosaminsaure Salz gebildet wird, sondern Diazoamido-p-chlorbenzol, indem die Reaktion weiter geht, unter Abspaltung von Schwefelsäure:

$$2\,Cl\,.\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,SO_3H + KNO_2 = Cl\,.\,C_6H_4\,.\,N = N\,.\,NHC_6H_4Cl + KHSO_4 + H_2SO_4.$$

Durch den Vorgang des Umkrystallisierens hat die Säure offenbar eine Lockerung des Moleküls erfahren, und die Sulfogruppe ist leichter abspaltbar geworden.

Versetzt man die konzentrierte, wässerige Lösung der Säure mit festem Kaliumnitrit im Überschuss, so erhält man einen lockeren, dunkelgelben Niederschlag von Diazoamido-p-chlorbenzol, welcher aus mikroskopisch kleinen Nädelchen besteht. Dem Lichte ausgesetzt färbt sich die Verbindung oberflächlich braun. Sie ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Sie verpufft beim Erhitzen im Röhrchen bei 120°.

Analyse:

0,1256 g gaben 17,6 cbcm N bei 15° C. u. 737 mm.

Berechnet für $Cl_2C_{12}H_9N_3$:	Gefunden:
N = 15,78 %	15,90 %.

Parachlorphenylsulfaminsaures Parachloranilin.

$Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H \cdot NH_2C_6H_4Cl$.

Dieser eigentümliche Körper entsteht auf folgende Weise: Ein Teil parachlorphenylsulfaminsaures Ammon wurde in der vierfachen Menge Wasser gelöst und mit wenig Salzsäure versetzt. In Eiswasser krystallisierte alsdann ein Körper in rötlich schillernden Blättchen aus. Er wurde abfiltriert und längere Zeit im Vakuumsexsiccator gehalten. Seine wässerige Lösung rötete blaues Lackmuspapier. Mit Alkalien spaltete er Parachloranilin ab. Er gab ein leicht lösliches Silbersalz. Er ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fängt bei 150° an zu sintern und ist bei 205° geschmolzen.

Die Ausbeute ist stets sehr gering und das Produkt unrein. Die Analysen stimmen einigermassen auf ein parachlorphenylsulfaminsaures Parachloranilinsalz.

Analysen:

0,0753 g gaben 7,6 cbcm N bei 19° C. u. 741 mm.
0,0717 g „ 5,4 cbcm N bei 23° C. u. 740 mm.

Berechnet für $Cl_2 \cdot C_{12} \cdot H_{12} \cdot N_2 \cdot S \cdot O_3$:	Gefunden:
N = 8,35 %	8,41 %
N = 8,35 %.	8,85 %.

Das Natriumsalz einer isomeren Parachlorphenylsulfnitrosaminsäure.

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot N\begin{matrix}NO\\SO_3Na.\end{matrix}$$

Wird eine kleine Menge des zuletzt beschriebenen Körpers in Wasser gelöst und unter Kühlung mit festem Natriumnitrit versetzt, so erhält man das Natriumsalz einer Sulfnitrosaminsäure, welches sich in feinen, etwas gelblich schillernden Blättchen abscheidet. Auf Thon gebracht und getrocknet, zeigte sich das Salz vollständig beständig und hatte nach einem Tag sein Aussehen noch nicht verändert. Im Exsiccator wurde es, ebenso wie das Kaliumsalz, eine Woche lang in unverändertem Zustand erhalten. In Wasser ist es verhältnismässig schwer löslich, beim Erwärmen löst es sich leicht und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Es verpufft nicht beim Erhitzen im Röhrchen, auch nicht, wenn man es mit Schwefelsäure übergiesst, im letzteren Fall färbt es sich rot. Wird bei 200° schwarz.

Analysen:

0,1733 g gaben 0,1459 $BaSO_4$,
0,1528 g „ 0,0431 Na_2SO_4.

Berechnet für $Cl \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O_4 \cdot Na \cdot S$:	Gefunden:
S = 12,38 %,	11,54 %,
Na = 8,90 %.	8,37 %.

Das Kaliumsalz einer isomeren Parachlorphenylsulfnitrosaminsäure

$$C \cdot C_6H_4 \cdot N\begin{matrix}NO\\SO_3K\end{matrix}$$

wird auf dieselbe Weise wie das Natriumsalz erhalten. In Aussehen und Eigenschaften verhält es sich wie jenes. Es verpufft nicht beim Erhitzen im Röhrchen

und mit Schwefelsäure; in letzterem Fall färbt es sich rot. Bei 150° wird es schwarz.

Hat man zur Darstellung der beiden Salze nicht frisch bereitetes Ausgangsmaterial angewendet, sondern eins, welches schon längere Zeit gestanden hat, so erhält man sie mit einer gelben Diazoamidoverbindung vermischt, welche mit Äther ausgezogen werden kann. Dieser Körper verpufft ebenfalls nicht beim Erhitzen, sondern schmilzt bei 108 — 109°.

Mit salzsaurem α-Naphtylamin geben die beiden sulfnitrosaminsauren Salze einen roten, im Chlorhydrat grün-violetten Farbstoff, der nach Aussehen und Eigenschaften mit dem oben beschriebenen identisch ist.

B. Zweite isomere Parachlorphenylsulfaminsäure.

Parachlorphenylsulfaminsaures Ammon.

$Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3NH_4$.

Zur Darstellung dieses Salzes, welches eine isomere Sulfaminsäure lieferte, die zum Unterschied von der vorigen ein schwer lösliches Bleisalz giebt und keine sulfnitrosaminsauren Salze, wurde folgendermassen verfahren. Ein Teil fein gepulverte Amidosulfonsänre wurde in die fünf- bis sechsfache Menge Parachloranilin eingetragen, welches man in einem Kölbchen über freier Flamme geschmolzen hatte. Das Parachloranilin wurde anfangs gleich etwas höher erhitzt, als bei der Darstellung des ersten Ammonsalzes. Man muss sich jedoch hüten die Temperatur so hoch zu steigern, dass eine Wanderung der Sulfogruppe in den Kern eintritt, was in diesem Falle immer erfolgt, wie weiter unten gezeigt wird. Die Bedingungen für die Darstellung dieses Salzes sind jedoch nicht genau anzugeben, da es nur zweimal erhalten worden ist.

Nachdem nun nach dem Erkalten der Krystallbrei durch Äther (vergl. pag. 25) von dem überschüssigen Parachloranilin getrennt worden war, wurden aus ihm durch Alkohol zwei Körper isoliert; der in Alkohol unlösliche Teil bildete das Ammonsalz, einer Parachlorphenylsulfaminsäure. Das in weissen Blättchen krystallisierende Salz ist leicht löslich in Wasser.

Der in Alkohol unlösliche Teil bildete das Parachloranilinsalz einer Parachloramidobenzolsulfonsäure. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und giebt mit Silberlösung das schwer lösliche Silbersalz dieser Säure. Die Sulfogruppe ist also zum Teil schon in den Kern gewandert.

Parachlorphenylsulfaminsaures Blei.

$(Cl \cdot C_6H_4NH \cdot SO_3)_2Pb.$

Dieses Salz wird erhalten, wenn man zur wässerigen Lösung des parachlorphenylsulfaminsauren Ammons eine Lösung von Bleiacetat hinzugefügt. Es bildet einen weissen, feinpulverigen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

Das Silber- und Baryumsalz sind in Wasser leicht lösliche, weisse Körper.

Parachlorphenylsulfaminsäure.

Um die Säure völlig rein zu erhalten, wurde sie aus dem unlöslichen Bleisalz auf folgende Weise gewonnen: 5 g dieses Körpers wurden in Wasser suspendiert, auf dem Wasserbade erwärmt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Von dem Schwefelblei wurde in der Wärme abfiltriert. Beim Erkalten des Filtrats schied sich die freie Parachlorphenylsulfaminsäure in weissen, glänzenden Blättchen aus. Sie ist ein sehr unbeständiger Körper und zersetzt sich beim Liegen an der Luft und in geschlossenen Gefässen noch schneller,

als ihre isomere. Im Exsiccator hält sie sich länger. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich. Sie fängt bei 215° an zu sintern und ist bei 240° geschmolzen. Die Ausbeute betrug 55% der Theorie.

Analyse:

0,1376 g gaben 9,0 cbcm N bei 20° C. und 736 mm.

Berechnet für $Cl . C_6H_6 . N . S . O_3$:	Gefunden:
N = 6,76%	7,01%

Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Parachlorphenylsulfaminsäure.

Die Einwirkung der beiden Körper auf einander erfolgt sehr glatt, indem, unter Umgehung des sulfnitrosaminsauren Salzes, direkt Diazoamido-p-chlorbenzol sich bildet.

$$2\,Cl . C_6H_4NH . SO_3H + KNO_2 = Cl . C_6H_4 . N = N - NHC_6H_4Cl + KHSO_4 + H_2SO_4.$$

Versetzt man die wässerige Lösung der Säure mit festem Kaliumnitrit unter Kühlung im Überschuss, so erhält man diesen Körper als einen hellgelben, lockeren Niederschlag, der nach Aussehen, Verhalten und Schmelzpunkt mit der oben beschriebenen Verbindung identisch ist. Er löst sich in Äther, Alkohol und Benzol, und ist unlöslich in Wasser und Ligroïn. Aus Benzol und Ligroïn umkrystallisiert, scheidet er sich in feinen, gelben Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt 128° zeigen. Er ist vollkommen lichtbeständig und verpufft beim Erhitzen im Röhrchen.

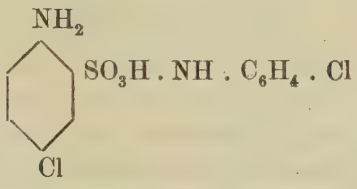
Analyse.

0,1172 g gaben 16,7 cbcm N bei 20° C. und 760 mm.

Berechnet für $Cl_2 . C_{12} . H_9 . N_3$:	Gefunden:
N = 15,78%	15,86%

Da die Schmelzpunkte der beiden Körper um 8° differierten, so lag der Gedanke nah, dass vielleicht der eine eine isomere Amidoazoverbindung sei. Dies ist jedoch nicht der Fall, da sie beim Kochen mit Salzsäure und nachherigem Übersättigen mit Natronlauge, Parachloranilin abspalten. Die Schmelzpunktsdifferenz kann daher nur auf einem verschiedenen Grad der Reinheit der beiden Körper beruhen.

Das Parachloranilinsalz der Parachloramidobenzolsulfonsäure.



wurde, wie gesagt, durch Alkohol dem Ammonsalz der Parachlorphenylsulfaminsäure entzogen. Auf Zusatz von Äther fiel es in blassroten Blättchen aus, die sich in Wasser auflösten. Beim Erhitzen mit Natronlauge spaltete es Parachloranilin ab. Mit Silbersalzlösung entsand das schwer lösliche Silbersalz der Parachloramidobenzolsulfonsäure, welche im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Mit Salzsäure entstand diese Säure selbst. Es schmilzt bei 213°.

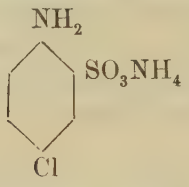
Analyse:

0,1476 g gaben 11,0 cbcm N bei 24° C. und 751 mm.

Berechnet für $Cl_2 . C_{12} . H_{12} . N_2 . S . O_3$:	Gefunden:
N = 8,35 %	8,25 %

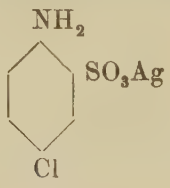
C. Dritte isomere Säure, die Parachloramidobenzolsulfonsäure.

Parachloramidobenzolsulfonsaures Ammon.



Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man folgendermassen: Ein Teil fein gepulverte Amidosulfonsäure wird in die fünf- bis sechsfache Menge Parachloranilin eingetragen, welches man in einem Kölbchen über freier Flamme geschmolzen hat. Man erhitzt nun das Reaktionsgemisch intensiv bis es eine dunkelbraune Farbe angenommen hat. Eventuell ausgeschiedenes parachlorphenylsulfaminsaures Ammon bringt man durch abermaliges Erhitzen wieder in Lösung. Bei diesem Verfahren tritt eine Wanderung der Sulfogruppe in den Kern ein, und man erhält ausschliesslich das Ammonsalz der Parachloramidobenzolsulfonsäure. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem Brei weisser Krystalle, welche von dem überschüssigen Parachloranilin in der oben beschriebenen Weise getrennt werden. Ohne das Salz vorher umzukrystallisieren wurde daraus das in Wasser äusserst schwer lösliche Silbersalz dargestellt und aus diesem die freie Säure gewonnen.

Parachloramidobenzolsulfonsaures Silber.



Versetzt man die konzentrierte, wässerige Lösung des parachloramidobenzolsulfonsauren Ammons mit Silbersalzlösung, so erhält man einen feinpulverigen, weissen Niederschlag von parachloramidobenzolsulfonsaurem Silber. Das Salz ist in Wasser und Alkohol unlöslich und ziemlich lichtbeständig.

Analyse:

0,1752 g gaben 0,0795 g AgCl.

Berechnet für $Cl . C_6H_5 . N . S . O_3 . Ag$:	Gefunden:
$Ag = 34{,}34\,\%$.	$34{,}13\,\%$.

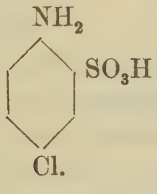
Parachloramidobenzolsulfonsaures Baryum.

$(Cl . C_6H_3 . NH_2 . SO_3)_2Ba.$

Dieses Salz erhält man durch Füllen einer wässerigen Lösung des Ammonsalzes mit Chlorbaryumlösung als einen weissen, in blätterigen Krystallen sich abscheidenden Körper. Während es in heissem Wasser etwas löslich ist, ist es in kaltem Wasser und absolutem Alkohol ganz unlöslich.

Das Bleisalz $(Cl . C_6H_3 . NH_2 . SO_3)_2Pb$ ist ein in Wasser leicht löslicher, weisser Körper.

Parachloramidobenzolsulfonsäure.



Um diese Säure völlig rein zu erhalten, stellten wir sie aus dem Silbersalz dar. Das Salz wurde in Wasser suspendiert, erwärmt und mit einem geringen Überschuss von Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zum Sieden erhitzt und von dem Chlorsilber heiss abfiltriert. Die Lösung erstarrte beim

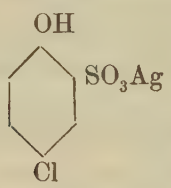
Erkalten zu einem Krystallbrei von Parachloramidobenzolsulfonsäure. Die Säure und ihre sämtlichen Salze sind sehr beständig. Sie wird beim Liegen an der Luft nicht verändert, ebensowenig beim Kochen mit Wasser. Die weissen blätterigen Krystalle sind in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer löslich, in Alkohol sehr schwer löslich. Sie färben sich bei 265 — 270° schwarz.

Analysen:

0,1410 g gaben 8,9 cbcm N bei 22° C. u. 736 mm.
0,1329 g „ 0,1715 g CO_2 u. 0,0385 g H_2O.
0,1406 g „ 0,1611 g $BaSO_4$.

Berechnet für $Cl.C_6.H_6.N.S.O_3$:	Gefunden:
N = 6,74 %	6,87 %
C = 34,69 %	35,19 %
H = 2,90 %	3,21 %
S = 15,41 %	15,71 %.

Parachloroxybenzolsulfonsaures Silber.



Der Nachweis, dass eine Wanderung der Sulfogruppe in den Kern eingetreten ist, und man es mit einer echten Benzolsulfonsäure zu thun hat, wurde auf folgende Weise geführt:

3 g parachloramidobenzolsulfonsäure wurden mit $1^1/_2$ Molekül Silbernitrit diazotiert, und das Reaktionsgemisch solange gekocht, als noch Gasbläschen aufstiegen.

War eine freie Amidogruppe vorhanden, so musste sie in die Hydroxylgruppe übergehen.

Die Flüssigkeit nahm allmählich eine rote Farbe an, und ein amorpher, brauner Körper schied sich aus, von welchem abfiltriert wurde. In dem Filtrat wurde in der Wärme durch Schwefelwasserstoff das Silber gefällt, und die abfiltrierte, rote Lösung, enthielt die freie Parachloroxybenzolsulfonsäure. Es gelang nicht sie abzuscheiden, da sie beim Eindampfen verharzte. Ich gab daher zu ihrer Lösung in der Wärme solange Silberkarbonat hinzu, als noch Gasbläschen aufstiegen. Das Silbersalz wurde auf diese Weise rein erhalten. Nun wurde auf dem Wasserbad vor Licht geschützt eingedampft. Da hierbei jedoch ein grosser Teil des Salzes verharzte, so wurde der Rest im verdunkelten Vakuumsexsiccator verdunstet. Von dem anhaftenden Harz wurde das Salz durch absolutem Alkohol befreit. Das Salz war stickstofffrei. Seine gelblichweissen Krystalle sind in Wasser leicht, in absolutem Alkohol unlöslich. Die Ausbeute betrug 25 %.

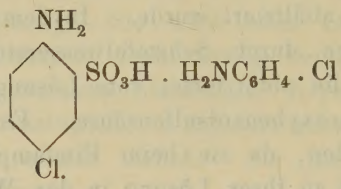
Analysen:

0,1355 g gaben 0,1054 g $BaSO_4$.
0,1412 g „ 0,0635 g AgCl.

Berechnet für $Cl . C_6 . H_4 . O_4 . Ag$:	Gefunden:
S = 10,15 %	10,62 %
Ag = 34,23 %	33,78 %.

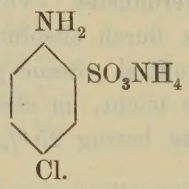
Gelegentlich der Darstellung des parachlorphenylsulfaminsauren Ammon (pag. 25) wurde erwähnt, dass dieser Körper aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Durch Zugabe von viel Äther zur alkoholischen Mutterlauge, gelingt es nun zwei Körper zu isolieren, von denen bald der eine, bald der andere ausschliesslich vorliegt, während oft auch ein Gemenge beider erhalten wird. Der eine, in weissen Blättchen krystallisierende Körper, schmilzt gegen 220°, spaltet bei Zugabe von Natron-

lauge Parachloranilin ab, und giebt ein schwer lösliches Silbersalz. Er hat daher die Konstitution:



Das zweite Produkt spaltet bei Zugabe von Natronlauge Ammoniak ab und giebt ebenfalls ein schwer lösliches Silbersalz. Es schmilzt bei 97 — 100° und zeigt ein ähnliches Aussehen wie der vorige Körper.

Es kommt ihm die Konstitution zu:



Stimmende Analysen konnten nicht erhalten werden da die Körper nicht rein darzustellen waren.

Lebenslauf.

Ich, August Ruppert, wurde am 24. Mai 1872 zu Geisenheim a. Rh., als Sohn des Kaufmanns Carl Ruppert und dessen Frau Elisabeth, geborene Moritz, geboren und bin evangelischer Confession.

Bis zu meinem zehnten Jahre besuchte ich die Volksschule daselbst, trat dann in das dortige Realprogymnasium ein, welches ich Ostern 1890 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Von Herbst 1890 bis Herbst 1891 leistete ich meiner Militärpflicht im 40. Infanterie-Regiment in Cöln a. Rh. Genüge.

Herbst 1891 bezog ich die technische Hochschule zu Darmstadt, wo ich als Student der Maschinenbauschule eingeschrieben war.

Herbst 1892 ging ich zur Universität Erlangen über, um mich dem Studium der Naturwissenschaften, speciell dem der Chemie zu widmen. Ich gehörte ihr bis zum heutigen Tage an.